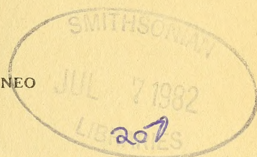
ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA

ARGENTINA

Director: Dr. PEDRO CATTANEO



ENERO - JUNIO 1979 - Entregas I-VI - TOMO CCVII

SUMARIO

Avda. SANTA FE 1145
1059 BUENOS AIRES
ARGENTINA

1981

Impreso por R.Kossack, José Martí 463 - Buenos Aires

ISSN 0037-8437

ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

Director: Dr. PEDRO CATTANEO

ENERO - JUNIO 1979 - Entregas I-VI - TOMO CCVII

Avda. SANTA FE 1145
1059 BUENOS AIRES
ARGENTINA

MIEMBROS PROTECTORES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

AGUA Y ENERGIA ELECTRICA

ARMADA ARGENTINA, Comando en Jefe

CELULOSA ARGENTINA S.A.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL (INTI)

I.B.M. ARGENTINA S.A.

SASETRU S.A.

YACIMIENTOS PETROLIFEROS FISCALES (Y.P.F.)

SERIE I.- CIENCIAS Nº 43 ISSN 0037-8437

REACCION DE 2,4-DINITROANISOL CON PIPERIDINA EN BENCENO

Daniel R. Palleros y N. Sbarbati Nudelman(*)

RESUMEN

El 2,4-dinitroanisol reacciona con piperidina en benceno formando 2,4-dinitrofenilpiperidina (Esquema 1), pero también tiene lugar una reacción lateral que produce 2,4-dinitrofenol, via un desplazamiento S_N2 del carbono metílico por la piperidina (ec. 1). Otra complicación es la disociación del 2,4-dinitrofenol en el medio de reacción (ec. 2) para formar 2,4-dinitrofenato y piperidinio. Se determinó la velocidad de ambas reacciones y la constante del eq. 2. Se encontró además catálisis por piperidina en la S_NAr mientras que la reacción S_N2 no es sensible a cambios en la concentración del nucleófilo. Se midieron las velocidades de ambas reacciones, la catalizada y la no catalizada, y se postula un mecanismo de acción de la base.

ABSTRACT

2,4-dinitroanisole reacts with piperidine in benzene to form 2,4-dinitrophenylpiperidine (Scheme 1) but a side reaction also occurs which produces 2,4-dinitrophenol, via S_N2 displacement by piperidine at methyl carbon (ec. 1). Another complication arises which is the dissociation of 2,4-dinitrophenol in the reaction media (ec. 2) to form 2,4-dinitrophenoxide and piperidinium. The rate of both reactions has been estimated as well as the constant of the equilibrium of ec. 2. The ANS is catalyzed by piperidine while the S_N2 reaction is not, the rate constants of both: the catalyzed and the uncatalyzed reactions have been measured and a mechanism is proposed.

INTRODUCCION

El desplazamiento nucleofílico de grupos alcoxilo en 2,4-dinitroalquilfeniléteres o en picratos de alquilo es difícil, no sólo porque el grupo alcoxilo es un grupo saliente malo sino porque a veces compiten reacciones secundarias.[1] No obstante ello, cuando se desean examinar detalles de la descomposición del compuesto tetrahédrico intermedio, los grupos alcoxilos son los preferidos como grupo saliente debido justamente a su menor velocidad de desplazamiento. En efecto, Bunnet y Bernasconi [2,3] eligieron la reacción de 2,4-dinitroanisol (I) con piperidina (II) para demostrar la existencia de catálisis básica. Esto prueba el mecanismo en dos etapas que se muestra en el Esquema 1, siendo la descomposición del compuesto intermedio (III) o (IV), la etapa determinante de la velocidad de reacción.

Puesto que la catálisis básica se observa más frecuentemente con aminas secundarias que con primarias[4] y la descomposición del intermediario tetrahédrico es más difícil en solventes no próticos se decidió estudiar la reacción de 2,4-dinitroanisol con piperidina en benceno. Una complicación indeseable en la aminólisis de nitroanisoles es la presencia de nitrofenoles entre los productos de reacción, y por esa razón era de interés conocer las constantes de equilibrio de aquéllos en el medio de reacción a fin de obtener resultados confiables. En el presente trabajo se describe la determinación de las constantes de equilibrio de 2,4- y 2,6-dinitrofenol con piperidina en benceno y la medición de la influencia de la concentración del nucleófilo sobre la velocidad de reacción del 2,4-dinitroanisol en benceno.

PARTE EXPERIMENTAL

Solventes y Reactivos. El benceno se destiló tres veces sobre cinta de sodio. La piperidina (II), trietilamina (TEA) y N-metilpiperidina se calentaron a reflujo durante un mínimo de 6 hs. y se bidestilaron sobre sodio. El

* Dpto. de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pab. II, P. 3, 1428 Buenos Aires.

2,4-dinitroanisol (I) comercial se recristalizó de metanol (p.f. 94.5-96°). El 2,4-dinitrofenol (VI) (Merck) se usó sin ulterior purificación (p.f. 111-112°). El 2,6-dinitrofenol comercial se recristalizó de etanol (p.f. 62-63°); La N-(2,4-dinitrofenil)piperidina (V) se preparó disolviendo I (7m-moles) en la menor cantidad de benceno a temperatura ambiente, adicionando un exceso de II (70 mmoles) y calentando a reflujo durante 4 hs. V se aisló por evaporación del solvente y se recristalizó de etanol, p.f. 90-92°

Espectros de Reactivos y Productos. Para el seguimiento espectrofotométrico de la cinética de la reacción entre I y II, es necesario conocer con exactitud los coeficientes de extinción (ϵ) de cada una de las especies intervinientes a dos longitudes de onda como mínimo. VII (ec. 2) es el compuesto que mayor dificultad presenta ya que no es posible disolver un 2,4-dinitrofenato metálico en benceno y, por lo tanto, es necesario generarlo in situ, por lo que siempre se tiene el eq. representado en la ec. 2. En la Tabla 1 se indica la absorbancia de distintas soluciones de VI en presencia de II a diferentes relaciones $[II]_0/[VI]_0$ (el subíndice indica concentración analítica), encontrándose que a relaciones superiores a 700 la variación en la absorbancia está comprendida dentro del error

TABLA 1. Absorbancia de una solución de 2,4-dinitrofenol y distintas concentraciones de piperidina en benceno.[a]

10^3 [II], M	$[II]_0/[VI]_0$	Absorbancia 370 nm	Absorbancia 400 nm
6.82	162	0.403	0.300
17.1	405	0.410	0.320
21.3	505	0.413	0.321
25.6	607	0.430	0.328
34.1	808	0.432	0.330

[1] $[VI]_0 = 4.22.10^{-5}$ M

experimental (1 %); esto indica que trabajando en condiciones tales en que la relación sea superior a este valor el equilibrio de la ec. 2 está casi completamente desplazado hacia la especie VII. Por lo tanto los coeficientes de extinción de VII se obtuvieron por aplicación de la ley de Beer a soluciones en las que la relación $[II]_0/[VI]$ c.a. 800, por el método de cuadrados mínimos con tres pesadas independientes y diez diluciones distintas. De manera análoga se procedió con el 2,6-dinitrofenol en piperidina. Determinados los coeficientes de extinción de VII se calculó la constante de equilibrio (ec. 2). El resto de los otros coeficientes de extinción fue obtenido mediante dos pesadas independientes de cada compuesto y por lo menos seis diluciones distintas, y aplicación de la ley de Beer.

TABLA 2. Coeficientes de Extinción de Reactivos y Productos[a, d]

Compuesto	λ, nm 304	340	350	370	390	400	434
I	9600[b]	–	–	271	–	26	–
VI	–	2850[c]	2652	1265	–	95	–
VII	–	–	15200[b]	10387	–	8032[c]	–
V	–	–	10815	14197[b]	–	9290	–
VIII	–	–	–	–	925	–	53
IX	–	–	–	–	3370	–	8000[b]

[a] Los espectros fueron corridos desde 280 a 500 nm.

[b] Corresponde al $\lambda_{máx}$.

[c] Corresponde al segundo máximo.

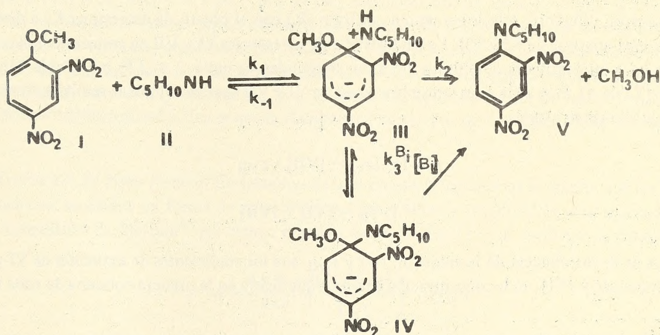
[d] **En todos los casos el error en ϵ es menor que el 2 %.**

Los espectros u.v. de reactivos y productos se realizaron en un espectrofotómetro Beckman DK2A. Los coeficientes de extinción y las lecturas cinéticas fueron determinados en un espectrofotómetro Beckman DU.

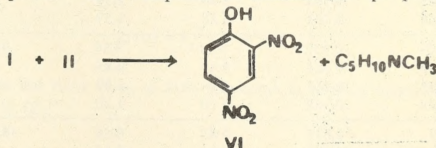
Mediciones Cinéticas. Las soluciones de reacción se prepararon a temperatura ambiente combinando volúmenes apropiados de soluciones de I y II, preparadas en el momento de usarlas, y dilución con benceno en matraz aforado. Alícuotas de las mismas se transfirieron a ampollas de vidrio que se cerraron a la llama y se termostatizaron a 70.0 ± 0.1 °C. La cinética se siguió por medición de la absorbancia de la solución a 370 y 400 nm a distintos períodos de tiempo (vg. Tabla 5)[5]. En el caso en que [II] = 0.112 M y previo a la medición de la absorbancia se adicionó a cada alícuota un volumen adecuado de una solución de TEA en benceno de manera tal que la relación [amina total$_0$/ [I]$_0$ fuera mayor que 700 #. En los casos restantes se procedió a leer directamente la absorbancia de la solución de reacción. En todos los casos se procedió con gran exceso de II de manera tal que la cinética fuera de pseudoprimer orden; k_t^* es la constante específica de pseudo-primer orden para la desaparición de I, k_5* y k_6* son las constantes específicas de pseudo-primer orden para la formación de V y VI (ec. 12-14); k_t, k_5 y k_6 son las correspondientes constantes de velocidad de segundo orden que resultan de dividir las anteriores por la concentración inicial de II. Todas las constantes furon calculadas por el método de cuadrados mínimos.

RESULTADOS Y DISCUSION

Años atrás Cahn[6] estudió la reacción de varios nitroanisoles con piperidina pura y encontró que I reacciona cuantitativamente para dar V; no obstante, ensayos preliminares en nuestro laboratorio mostraron que, en benceno, la reacción no sólo ocurría en el sentido mostrado en el Esquema 1.



sino que también aparecía 2,4-dinitrofenol (VI) en la mezcla de reacción el que puede explicarse como proveniente de un ataque por la amina sobre el grupo metilo en una sustitución alifática del tipo S_N2 (ec. 1). De modo que tienen lugar, simultáneamente, dos reacciones: la ruptura de la unión oxígeno-arilo que se produce vía el compuesto de Maissenheimer que puede descomponerse al

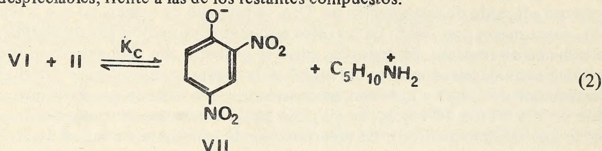


* Previamente se determinó que la TEA no reacciona a t. amb. con I y que los espectros u.v. de VI en soluciones de II y TEA tales que [amina total]$_0$ / [VI]$_0$ > 700 son completamente superponibles.

\# De esta manera a los efectos de medición VI se transformó totalmente en VII, por lo que [VI] + [VII] = [VII].

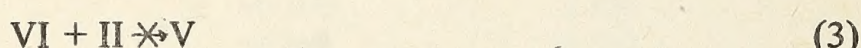
producto de sustitución nucleofílica aromática por dos caminos distintos, y la ruptura de la unión oxígeno-alquilo que da lugar al producto de sustitución nucleofílica alifática.

A su vez VI puede experimentar disociación en el medio de reacción según la ecuación 2, por lo cual se tendrían en la mezcla de reacción, simultáneamente, las especies I-VII, siendo las concentraciones de III y IV despreciables, frente a las de los restantes compuestos.



(2)

Para determinar la constante K_C del equilibrio a 22° se escogió un método espectrofotométrico[7] Este método es particularmente adecuado para este sistema ya que en las condiciones de trabajo coexisten las especies VI y VII. (Previo a la determinación de K_C se hizo una estimación de la velocidad de reacción de VI con II (ec. 3) a 80°: durante 5 días no se destacó el producto V con lo cual se deduce que si dicha reacción tiene lugar su velocidad es despreciable)



(3)

Se examinaron diferentes relaciones amina: sustrato (R) con el objeto de determinar K_C a distintas proporciones relativas de VI y VII. La coexistencia de las especies VI y VII en concentraciones comparables hace interesante la determinación a dos longitudes de onda: λ = 370 nm (Tabla 3) y λ = 400 nm (Tabla 4). Para cada λ las concentraciones de VI y VII fueron obtenidas resolviendo el sistema de ecuaciones siguiente:

$$A = [VI]\epsilon_{VI} + [VII] \cdot \epsilon_{VII} \quad (4)$$

$$[VI]_0 = [VI] + [VII] \quad (5)$$

Donde A es la absorbancia de la solución, ϵ_{VI} y ϵ_{VII} son los coeficientes de extinción de VI y VII, respectivamente y $[VI]_0$ es la concentración analítica que figura en la primera columna de cada tabla.

TABLA 3. Determinación espectrofotométrica de 2,4-dinitrofenol/piperidina en benceno a λ= 370 nm.

10^5 $[VI]_0$ M	10^3 $[II]_0$ M	A	10^5 [VII] M	10^5 [VI] M	R	pK_C
2.72	2.09	0.209	1.91	0.81	77.0	1.66
5.43	4.18	0.462	4.31	1.12		1.40
6.79	5.23	0.583	5.45	1.34		1.37
8.15	6.28	0.703	6.58	1.57		1.35
2.13	2.09	0.172	1.59	0.54	98.1	1.65
4.26	4.18	0.365	3.41	0.85		1.48
5.33	5.23	0.454	4.24	1.09		1.50
6.40	6.28	0.555	5.20	1.20		1.44
5.43	20.9	0.513	4.87	0.56	385.0	1.69
6.79	26.1	0.648	6.16	0.63		1.64
8.15	31.4	0.785	7.48	0.67		1.57
4.26	20.9	0.410	3.90	0.36	490.4	1.69

TABLA 4. Determinación espectrofotométrica de 2,4-dinitrofenol/piperidina en benceno a $\lambda = 400$ nm.

10^5 [VI]$_0$ M	10^3 [II]$_0$ M	A	10^5 [VII] M	10^5 [VI] M	R	pK_C
2.72	2.09	0.181	2.25	0.47	77.0	1.28
5.43	4.18	0.369	4.58	0.85		1.22
2.13	2.09	0.140	1.74	0.39	98.1	1.43
4.26	4.18	0.298	3.70	0.56		1.23
5.33	5.23	0.356	4.42	0.91		1.38
6.40	6.28	0.448	5.57	0.83		1.22
5.43	20.9	0.419	5.21	0.22	385.0	1.23
6.79	26.1	0.522	6.50	0.29		1.25
8.15	31.4	0.628	7.81	0.34		1.24
4.26	20.9	0.329	4.09	0.17	490.4	1.33

El valor medio de pK_C obtenido a partir de los datos de la Tabla 3 es $p\bar{K}_C = 1.54$ con una desvición standard de $\sigma = 0.13$, mientras que el obtenido a partir de la Tabla 4 es $p\bar{K}_C = 1.28$, $\sigma = 0.07$. El cálculo por propagación de errores indica que las concentraciones de VI y VII son ciertas en un rango de Δ [VI] = Δ [VII] $< \pm 1.10^{-6}$ M y el $p\bar{K}_C$ está dado con un error de $\Delta\, pK_C < \pm 0.3$. Teniendo en cuenta estos valores puede admitirse que ambos $p\bar{K}_C$ son coincidentes dentro del error experimental. No obstante, observando las Tablas 3 y 4 se advierte que las constantes determinadas a $\lambda = 400$ nm son mayores que las determinadas a $\lambda = 370$ nm. Esto puede deberse al hecho de que a 400 nm el valor de ϵ_{VI} es pequeño (por lo tanto está afectado de mayor error) y probablemente esté sobredimensionado. Una pequeña disminución en el valor de ϵ_{VI} iguala ambas constantes.

Asociación de Pares Iónicos? En solventes de baja constante dieléctrica es común que los iones se encuentren asociados en forma de pares iónicos. Para evaluar la magnitud de esta asociación se usó el tratamiento de Bjerrum[8] que estima el grado de asociación $(1-\alpha)$ mediante la ecuación 6.

$$1-\alpha = \frac{4\pi N c}{1000}\left(\frac{|Z_1 Z_2| e^2}{DkT}\right)^3 Q(b) \qquad (6)$$

donde c es la concentración, Z son las cargas, D es la constante dieléctrica, N, k, T son constantes conocidas y Q (b) es una función (7) de la distancia de mínimo acercamiento, a.

$$b = \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{DkT\, a}$$

$$Q(b) = \int_2^b x^{-4} e^x\, dx \qquad (7)$$

Para la estimación del valor de a, se tuvo en cuenta la relación empírica del radio con el volumen parcial molar, V, (8),[9]

$$r = 0.72 \sqrt[3]{V} \qquad (8)$$

y para el cálculo de V se hizo uso de la regla de Traube[10]. Con estos elementos se llega a un valor de

a = 7.9 Å lo que da un grado de asociación de 6×10^{-4}, por lo que puede desestimarse la presencia de pares iónicos asociados, en el sistema en estudio.

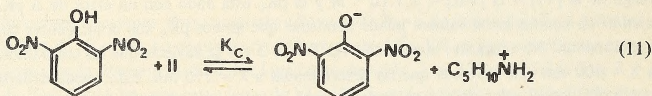
Esta conclusión es confirmada por los datos experimentales. Si se supone que VII se encuentra asociado con el ión piperidinio la constante de equilibrio, K_c', debiera tener la expresión 9.

$$K_c = \frac{[VII]}{[VI]([II]-[VII])} \qquad (9)$$

Efectuando el cálculo de K_c' con los datos de las Tablas 3 y 4, se encuentra que K_c' no es una constante sino que disminuye rápidamente al aumentar la concentración analítica de VI lo que corrobora que la verdadera expresión para la constante de equilibrio es la derivada de la ec. 2, suponiendo disociación total, es decir ec. 10.

$$K_c = \frac{[VII]^2}{[VI]([II]-[VII])} \qquad (10)$$

2,6-dinitrofenol-piperidina. En forma análoga a la descripta para 2,4-dinitrofenol se realizó la determinación espectrofotométrica de la constante de equilibrio de la ecuación 11.



(11)

Como puede observarse en la Tabla 2, IX presenta su máximo de absorción a λ = 434 nm mientras que el producto derivado de la sustitución por piperidina lo hace a λ = 390 nm. Es importante señalar que IX presenta un pequeño desplazamiento batocrómico de la banda con cantidades crecientes de piperidina, razón por la cual la absorbancia a λ = 390 nm es menor para [II] = 8×10^{-2} M que para [II] = 1×10^{-2} M. En consecuencia, la determinación de la constante de equilibrio se realizó a una sola longitud de onda λ = 434 nm, zona en que el efecto batocrómico es despreciable como puede observarse en la fig. 1. Los resultados se resumen en la Tabla 5. Se han añadido los datos de K_c' que representarían la "constante" de un equilibrio en el que el 2,6-dinitrofenato de piperidinio se presentara como un par asociado. Puede apreciarse que la constancia en pK_c es mucho mayor que en pK_c' siendo el valor medio $p\bar{K}_c$ = 1.22, con una desviación standard $\sigma = 0.06$.

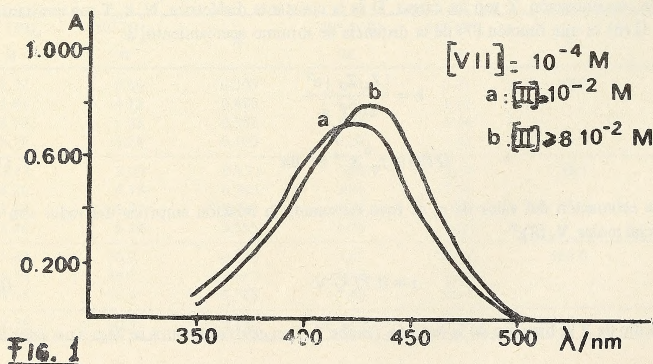


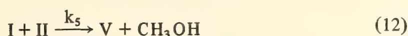
FIG. 1

TABLA 5. Determinación espectrofotométrica de 2,6-dinitrofenol/piperidina en benceno a $\lambda = 434$ nm[a]

10^5 $[VIII]_0$, M	A	pK_C	pK'_C
1.72	0.124	1.10	−3.71
3.44	0.243	1.20	−3.32
4.30	0.296	1.29	−3.14
5.16	0.360	1.24	−3.11
8.60	0.597	1.26	−2.86
12.90	0.890	1.28	−2.67

[a] Relación $[II]_0/[VIII]_0 = 104$.

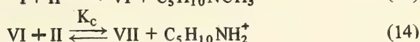
Reacción de 2,4-Dinitroanisol con Piperidina. La cinética de esta reacción es compleja y puede esquematizarse con las ecuaciones 12-14.



$$I + II \xrightarrow{k_5} V + CH_3OH \qquad (12)$$

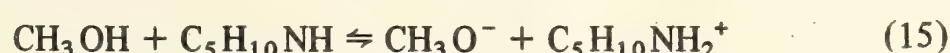


$$I + II \xrightarrow{k_6} VI + C_5H_{10}NCH_3 \qquad (13)$$

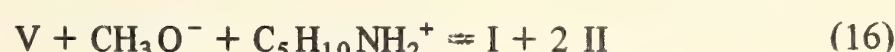


$$VI + II \overset{K_C}{\rightleftarrows} VII + C_5H_{10}NH_2^+ \qquad (14)$$

La ecuación 12 es en realidad más complicada pues incluye el mecanismo de descomposición espontánea de III (simbolizado por k_2 en el esquema 1) y el base-catalizado. (simbolizado por $k_3^{B_i}$). Lo primero que se determinó fue que las reacciones 12 y 13 son prácticamente irreversibles en las condiciones de trabajo. Efectivamente, colocando V o VI en presencia de metanol y de N-metilpiperidina, respectivamente, en relaciones equimoleculares, en benceno a 70°, durante varios días no se obtuvo I. Bunnett y Garst[11] estudiaron la reacción 12 en metanol encontrando que es reversible. No obstante, este resultado no es incompatible con el nuestro, ya que siendo metanol uno de los productos de reacción y solvente a la vez la concentración de metilato proveniente del eq. 15 es importante como paa que se produzca la reacción 16 y, por consiguiente, la reacción 12 se comporte como reversible.



$$CH_3OH + C_5H_{10}NH \rightleftharpoons CH_3O^- + C_5H_{10}NH_2^+ \qquad (15)$$



$$V + CH_3O^- + C_5H_{10}NH_2^+ \rightleftharpoons I + 2\ II \qquad (16)$$

En nuestro caso la reacción es completa y I se consume totalmente, por lo que a los efectos de los cálculos cinéticos 13 y 14 se consideran irreversibles.

Teniendo en cuenta el esquema 12-14, pueden plantearse las siguientes ecuaciones diferenciales[‡].

$$\frac{-d[I]}{dt} = (k_5^* + k_6^*)[I] \qquad (17)$$

$$\frac{d[V]}{dt} = k_5^*[I] \qquad (18)$$

‡ En las condiciones de trabajo VI se transforma totalmente en VII (ver Parte Experimental).

$$\frac{d\,[VII]}{dt} = k_6^*\,[I] \qquad (19)$$

Integrando las expresiones 17-19 se obtienen 20-22.

$$\log [I] = \log [I]_0 - \left(\frac{k_5^* + k_6^*}{2.303} \right) t \qquad (20)$$

$$[V] = \frac{k_5^*\,[I]_0}{k_5^* + k_6^*} \left[1 - e^{-(k_5^* + k_6^*)t}\right] \qquad (21)$$

$$[VII] = \frac{k_6^*\,[I]_0}{k_5^* + k_6^*} \left[1 - e^{-(k_5^* + k_6^*)t}\right] \qquad (22)$$

A los efectos de calcular las concentraciones de I, V y VII se hicieron mediciones a dos longitudes de onda λ_1 = 370 nm (A_1) y λ_2 = 400 nm (A_2) y se resolvió el sistema de ecuaciones 23-25 donde $[I]_0$ representa la concentración inicial de I.

$$A_1 = \epsilon_{1I}\,[I] + \epsilon_{1V}\,[V] + \epsilon_{1VII}\,[VII] \qquad (23)$$

$$A_2 = \epsilon_{2I}\,[I] + \epsilon_{2V}\,[V] + \epsilon_{2VII}\,[VII] \qquad (24)$$

$$[I]_0 = [I] + [V] + [VII] \qquad (25)$$

De la representación de log [I] vs. tiempo se obtiene el valor de ($k_5^* + k_6^*$) según la ec. 20; y representando [V] y [VII] vs. $[1 - e^{-(k_5^* + k_6^*)t}]$ se obtienen, respectivamente, k_5^* y k_6^* cuya suma coincidió con la obtenida de la representación de log [I] vs. t

TABLA 6. Reacción de 2,4-dinitroanisol con piperidina en benceno a 70.0° [a]

tiempo hs	A_1	A_2	10^4 [I] M	10^4 [V] M	10^4 [VII] M	$1-e^{-(k_5^*+k_6^*)t}$
0		–	1.149	0	0	0
18	0.215	0.129	1.009	0.111	0.029	0.0888
27.5	0.280	0.174	0.958	0.148	0.043	0.1326
42.5	0.404	0.257	0.868	0.234	0.047	0.1973
52	0.440	0.282	0.840	0.254	0.055	0.2358
67	0.523	0.341	0.772	0.292	0.085	0.2928
75.5	0.567	0.371	0.739	0.319	0.090	0.3233
93	0.662	0.435	0.669	0.383	0.097	0.3818
117.5	0.761	0.502	0.596	0.447	0.106	0.4554
163	0.893	0.594	0.492	0.526	0.131	0.5696

[a] $[II]_0$ = 0.211 M; $[I]_0$ = 1.149 × 10^{-4} M.

En la Tabla 6 pueden observarse los valores obtenidos en una cinética característica. De la ecuación 20 se obtuvo por cuadrados mínimos la constante de pseudo-primer orden total $K_t^* = 1.44 \times 10^{-6}\ s^{-1}$ (r = 0.997) y de las ecuaciones 21 y 22, $k_5^* = 1.14 \times 10^{-6}\ s^{-1}$ (r = 0.995) y $k_6^* = 2.83 \times 10^{-7}\ s^{-1}$ (r = 0.985), respectivamente. Como puede observarse, la discrepancia entre k_t^* y $(k_5^* + k_6^*)$ es inferior al 1%.

Búsqueda de Catálisis por Amina. El comportamiento cinético de las reacciones involucradas en el esq. 1 puede describirse por la ec. matemática 26 obtenida por aplicación de la aproximación de Bodenstein[12], comúnmente llamada del "estado estacionario"[13]

$$k_A = \frac{k_1 k_2 + k_1\ \Sigma k_3^{B_i} [B_i]}{k_{-1} + k_2 + \Sigma k_3^{B_i} [B_i]} \tag{26}$$

donde k_A simboliza la constante específica de segundo orden de la reacción total de aminólisis y B_i es cada base presente en el sistema. Esta ecuación describe una dependencia de k_A con B_i que es lineal a bajas concentraciones de base, luego es curvilínea para alcanzar finalmente un "plateau" a concentraciones elevadas de base.

La incidencia de catálisis básica no es general en estas reacciones, habiéndose encontrado casos en los que k_A es totalmente independiente de [B]. Esto puede significar: que $k_2 >> k_{-1}$, en cuyo caso la ec. 26 se simplifica a la 27.

$$k_A = k_1 \tag{27}$$

o que se está trabajando en la zona de "plateau" $(\Sigma k_3^{B_i} [B_i] >> k_{-1})$ en cuyo caso la ec. 26 se aproxima también a 27.

La dependencia lineal de k_A con [B] puede racionalizarse suponiendo que, en esos casos, debe ser $(k_2 + \Sigma k_3^{B_i} [B_i]) << k_{-1}$ lo que simplifica la ec. 26 a 28.

$$k_A = \frac{k_1\ k_2}{k_{-1}} + \frac{k_1\ \Sigma k_3^{B_i} [B_i]}{k_{-1}} \tag{28}$$

Bunnett y Garst[11] encontraron que la reacción 13 en metanol era catalizada por metilato pero sus datos no eran adecuados para estimar si existía catálisis por piperidina, ya que al aumentar la concentración de II en el medio, el equilibrio 15 se desplaza hacia la derecha aumentando la concentración de metilato, catalizador efectivo de la reacción, y no era posible distinguir entre ambos agentes catalíticos. El sistema discutido en el presente trabajo permite la determinación experimental de dicho fenómeno.

Se realizaron cinéticas independientes a distintas concentraciones de amina y mediante el tratamiento esbozado en el parágrafo anterior se determinaron k_t, k_5 y k_6.

TABLA 7. Reacción de 2,4-dinitroanisol con piperidina en benceno a 70.0 °C.

10^4 $[I]_0$ M	$[II]_0$ M	$10^7 k_t^*$ [a] s^{-1}	$10^7 k_6^*$ [b] s^{-1}	$10^7 k_6^*$ [b] s^{-1}	$10^6 k_t$ s^{-1} M^{-1}	$10^6 k_5$ s^{-1} M^{-1}	$10^6 k_6$ s^{-1} M^{-1}
1.114	0.0706	2.96	1.86	1.08	4.20	2.64	1.54
1.090	0.110	5.58	3.43	2.10	5.05	3.11	1.90
11.01	0.112	5.25	2.65	2.57	4.71	2.38	2.30
1.149	0.211	14.4	11.4	2.83	6.80	5.40	1.34
1.149	0.296	27.5	18.9	8.13	9.29	6.41	2.75

[a]Error < 3 %; [b]error < 10 %.

En la Tabla 7 puede apreciarse un constante incremento en la velocidad de reacción 12 con concentraciones crecientes de piperidina. Al mismo tiempo se observa que la reacción de S_N2 (13) no es prácticamente afectada por un incremento de 4 veces en la concentración de piperidina. Dado que en nuestro caso existe una única especie básica, la ec. 28 puede escribirse

$$k_A = k_0 + k_b [B] \qquad (29)$$

encontrándose que la dependencia de k_5 (= k_A) con la concentración de amina es lineal. De la representación de k_5 vs. [II] se obtienen los valores k_b = 1.90×10^{-5} s^{-1} M^{-2} (r = 0.972) y k_0 = 9.5×10^{-7} s^{-1} M^{-1}. La relación $k_b/k_0 = k_3/k_2 = 20$ M^{-1} muestra la importancia de la descomposición base catalizada frente a la espontánea. Es dable señalar que a pesar de haber llegado a concentraciones relativamente altas de piperidina la ec. 28 se sigue cumpliendo sin observarse "plateau"; dada la relación k_3/k_2 encontrada, recién a concentraciones de II superiores a 5 M se anularía la dependencia de k_5 con la concentración de base. En el caso de la reacción en metanol[11] tal dependencia es curvilínea ya para [II] = 0.1 M, los autores atribuyen el efecto catalítico a la presencia de metilato.

Cinco mecanismos diferentes se han propuesto para la catálisis básica[14]; de ellos, Bernasconi et alia proponen el mecanismo de transferencia protónica[15] para la reacción de I con n-butilamina en 60 % dioxano-acuoso pero para la reacción con piperidina en dioxano al 10 % los resultados son confusos y no se puede distinguir entre "una pequeña aceleración de origen poco claro" o un mecanismo intermedio entre el de transferencia protónica y el de catálisis específica.

La reaccion en estudio en el caso presente es más simple en el sentido de que especies tales como metilato y oxhidrilo o no existen o están en muy baja concentración como para que su efecto sea apreciable. Además, en el solvente aprótico que estamos considerando la separación del grupo saliente es aún más difícil, mientras que la transferencia protónica estará favorecida por un debilitamiento de la unión N-H provocado por el mayor grado de unión hidrógeno con el grupo nitro en posición orto.[16] Estos considerandos llevan a proponer un mecanismo del tipo propuesto por Bunnett y Orvik[17] según el cual el mecanismo de la reacción total de catálisis por la base implicaría una catálisis ácida (por el ácido conjugado de la amina) en la expulsión del grupo saliente de la base conjugada IV de intermediario tetrahédrico.

REFERENCIAS

1) Para un resumen consultar "The Chemistry of Functional Groups", S. Patai, ed.: "The Chemistry of Nitro and Nitroso Groups", Part. 1 H. Feuer, Ed., Interscience Pub., N.Y. 1969, Cap. 8.
2) J. F. Bunnett y C. F. Bernasconi, *J. Am. Chem. Soc.*, *87*, 5209 (1965)
3) C. F. Bernasconi, *J. Org. Chem.*, *32*, 2947 (1967).
4) C. F. Bernasconi, MTP Int. Rev. Sci., Org. Chem., Ser. One, 3, 33 (1973).
5) J. F. Bunnett, T. Kato y N. S. Nudelman, "Fundamental Organic Chemistry Laboratory Manual", K. T. Finley y J. Wilson, Ed., Prentice-Hall Inc., p. 112, 1973.
6) R. S. Cahn, *J. Chem. Soc.*, 1121 (1931).
7) A. A. Schilt y B. Jaselkis, "Treatise on Analytical Chemistry", Kolthoff y Elvin, ed., Vol. 5 Parte 1, Intersc. Pub., 1964, p. 2983.
8) N. Bjerrum, "Selected Papers" p. 108 Einar Menksgaard, Copenhagen (1949).
9) R. A. Robinson y R. H. Stokes, "Electrolyte Solutions", London, Butterworths, 1959, p. 124.
10) K. B. Wiberg, "Physical Organic Chemistry", Wiley, New York, 1964, p. 284.
11) J. F. Bunnett y R. H. Garst, *J. Org. Chem.*, *33*, 2320 (1968).
12) M. Bodenstein, *Z. Physik. Chem.*, *85*, 329 (1913).
13) L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry", 2da. ed., Mc Graw Hill, N.Y, 1970, p. 78.
14) C. F. Bernasconi, R. H. de Rossi y P. Schmid, *J. Am. Chem. Soc.*, *99*, 4090 (1977).
15) C. F. Bernasconi, C. L. Gehriger y R. H. de Rossi, *J. Am. Chem. Soc.*, *98*, 8451 (1976).
16) La unión hidrógeno con el grupo nitro en posición orto, es mayor en benceno que en solventes próticos. N. S. N. resultados no publicados.
17) J. Orvik y J. F. Bunnet, *J. Am. Chem. Soc.*, *92*, 2417 (1970).

Agradecimientos. Los autores agradecen al CONICET y a la Organización de los Estados Americanos su apoyo financiero.

SERIE I.- CIENCIAS Nº 43 ISSN 0037-8437

NUEVOS ASPECTOS TEORICOS EN EL TRANSFORMADOR SEMIREAL

Por

HERMAN ELIGES

RESUMEN

En el presente estudio, nos remitiremos al caso de un transformador semireal alimentado con corriente alterna sinusoidal de baja frecuencia. La carga es resistiva. En estas condiciones, se analizan nuevos elementos como las energías magnéticas mutua y de transferencia de cada arrollamiento, y las relaciones insospechadas de otros valores energéticos conocidos con los anteriores.

Como consecuencia de lo expuesto, es posible ahora comprender la forma, que a través del tiempo, se establecen las energías magnéticas de cada aroollamiento (primario y secundario), las mutuas y en especial la independencia de estas últimas en la entrega de la energía a ser disipada en la carga del secundario y que provienen del primario, de la red de alimentación a la cual se encuentra conectado. También se aprecia el verdadero rol que las energías magnéticas propia del secundario y la parte de la energía mutual total le corresponde, como elementos reguladores para la energía que se disipa en cada instante en la parte resistiva de este arrollamiento.

Las conclusiones arribadas se cumplen también en el transformador real, sólo que en este caso el fenómeno en cuestión se encuentra aún más encubierto por los elementos no considerados en el transformador semireal.

ABSTRACT:

In the present study we shall limit ourselves to the case of a semireal transformer fed with alternate sinusoidal current of low frequency. The carge is resistive. In these conditions, new elements are analized, like the mutual and transference magnetic energies in each winding, and the unsuspected relations of other known energetic values, with the formers.

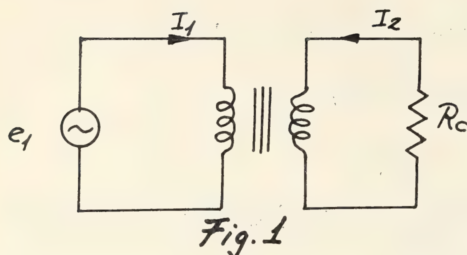
As a consequence, it is possible now to comprehend the way in which through time, magnetic energies on each winding (primary and secondary) are established, the mutual and specially their independence of former energies in the deliverance of the energy to be dissipated in the carge of the secondary coming from the primary. It can also be seen the true role played by the proper magnetic energies of the secondary and the part of the total mutual energy corresponding to it, as regulating elements for the disipated energy at every time in the resistive part of this winding.

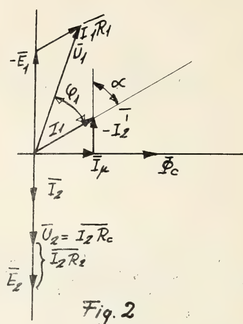
The conclusions arrived at are also verified in the real transformer, but here the phenomenon in question is much more concealed by the elements not considered in the semireal transformer.

I. GENERALIDADES

Un transformador semireal será aquel que conteniendo núcleo ferromagnético carecerá de pérdidas en el hierro, de flujo de dispersión y operará con una inducción B, función lineal de H, intensidad de campo magnético, y que pasa por el origen del sistema de coordenadas. En las figuras 1 y 2 se muestra el circuito de conexiones y el diagrama vectorial correspondiente a las condiciones establecidas.

El presente estudio, es un aporte complementario del Instituto de Altos Estudios Eléctricos, a la publicación del artículo sobre "Fuerzas electrodinámicas y energías mutua y de transferencia por consideraciones relativistas" de Anales de la Sociedad Científica Argentina, Entregas I - VI de Julio - Diciembre de 1977.





Aplicando la segunda ley de Kirchoff al circuito primario y secundario se tiene:

$$e_1 - i_1R_1 - L_1di_1/dt - Mdi_2/dt = 0 \qquad [1]$$

$$-i_2(R_2 + R_c) - L_2di_2/dt - Mdi_1/dt = 0 \qquad [2]$$

Multiplicando cada una de estas fórmulas por las cantidades elementales de electricidad correspondientes a cada circuito, se tiene:

$$e_1i_1dt - i_1^2R_1dt - L_1i_1di_1 - Mi_1di_2 = 0 \qquad [3]$$

$$-i_2^2(R_2 + R_c)dt - L_2i_2di_2 - Mi_2di_1 = 0 \qquad [4]$$

Donde:

L_1 y L_2, son los coeficientes de autoinducción del primario y secundario respectivamente.
M, es el coeficiente de inducción mutua.
e_1, es la tensión instantánea del generador
i_1 e i_2, son las corrientes instantáneas del primario y secundario respectivamente.
R_1 y R_2, son las resistencias óhmicas del primario y secundario respectivamente.
R_c, es la resistencia de carga del secundario.

Hemos supuesto que la tensión de alimentación es alterna sinusoidal de baja frecuencia, y por considerar valores constantes para las resistencias e inductancias, resultan ser también sinusoidales las corrientes primarias y secundarias. Puede apreciarse en la figura 3 un defasaje de un ángulo α entre las corrientes primaria $\overline{I}_1$ y la corriente del secundario reflejada al primario con signo negativo $-\overline{I}'_2$.

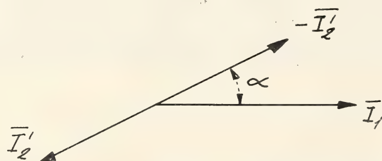


Fig. 3

El defasaje citado, es de una importancia superior a la que se considera hasta el presente; por de pronto su existencia implica automáticamente la de la corriente de magnetización, sin la cual no tendría sentido el diagrama vectorial.

Las corrientes instantáneas serán:

$$i_1 = \widehat{I}_1 \text{ sen. } \omega t \qquad \omega = 2\pi f \tag{5}$$

$$i_2 = -\widehat{I}_2 \text{ sen } (\omega t + \alpha) \tag{6}$$

Donde $\widehat{I}_1$ e $\widehat{I}_2$ son los valores máximos de la corriente del primario y secundario respectivamente, ω la velocidad angular y f la frecuencia de la corriente de alimentación.

II. ANALISIS DE LOS TERMINOS $Mi_1 di_2$ y $Mi_2 di_1$.

Diferenciando las corrientes i_1 e i_2 y efectuando las operaciones indicadas en tales términos se tiene:

$$di_1 = \omega\widehat{I}_1 \cos\omega t \cdot dt \tag{7}$$

$$di_2 = -\omega \widehat{I}_2 \cos (\omega t + \alpha)\cdot dt \tag{8}$$

Reemplazando los valores dados por las fórmulas 5, 6, 7, 8, en los términos antes citados se obtiene:

$$-Mi_1 di_2 = +\omega M\widehat{I}_1\widehat{I}_2 \text{ sen. } \omega t \cos.(\omega t + \alpha)\, dt =$$

$$= +\omega M\widehat{I}_1\widehat{I}_2 \text{ sen } \omega t\, [\cos \omega t \cdot \cos \alpha - \text{sen } \omega t \cdot \text{sen } \alpha]\, dt =$$

$$= +\omega M\widehat{I}_1\widehat{I}_2 \left[\frac{1}{2} \text{ sen } 2\omega t \cdot \cos \alpha - \left(\frac{1 - \cos 2\omega t}{2}\right) \text{ sen } \alpha\right] dt =$$

$$-Mi_1 di_2 = -\omega MI_1 I_2 \text{ sen. } \alpha \cdot dt + \omega MI_1 I_2 \text{ sen. } (2\omega t + \alpha)\, dt \tag{9}$$

Siendo I_1 e I_2 los valores eficaces de las corrientes.

$$-Mi_2 di_1 = +\omega M\widehat{I}_1\widehat{I}_2 \text{ sen } (\omega t + \alpha) \cos \omega t \cdot dt$$

$$= +\omega M\widehat{I}_1\widehat{I}_2 [\text{sen } \omega t \cos \omega t \cos \alpha + \text{sen } \alpha \cos^2 \omega t]\, dt =$$

$$= +\omega M\widehat{I}_1\widehat{I}_2 \left[\frac{1}{2} \text{sen } 2\omega t \cos \alpha + \left(\frac{1 + \cos 2\omega t}{2}\right) \text{ sen } \alpha\right] dt =$$

$$-Mi_2 di_1 = +\omega MI_1 I_2 \text{ sen. } \alpha\, dt + \omega MI_1 I_2 \text{ sen. } (2\omega t + \alpha)\, dt \tag{10}$$

Si hacemos:

$$dE_1 = \omega MI_1 I_2 \text{ sen. } \alpha\, dt \tag{11}$$

$$dE_2 = \omega MI_1 I_2 \text{ sen. } \alpha\, dt \tag{12}$$

$$dE_{M1} = dE_{M2} = +\omega MI_1 I_2 \text{ sen. } (2\omega t + \alpha) dt \tag{13}$$

$$-Mi_1 di_2 = -dE_1 + dE_{M1} \tag{14}$$

$$-Mi_2 di_1 = +dE_2 + dE_{M2} \tag{15}$$

Por de pronto se observa que se cumple: $dE_1 = dE_2$ y que es una energía que se retira del

primario y es entregada al secundario. Por otra parte, por ser sus valores constantes, es una potencia constante independiente del tiempo y que no retorna al circuito primario. Por esa característica, tal energía debe suponerse que es la pérdida en forma de calor en la parte resistiva del secundario y para hacer cumplir el principio de conservación de la energía. Es decir, deberá cumplirse:

$$dE_2 = I_2^2 (R_2 + R_c)dt = I_2^2 R_{2T}\ dt \quad \text{siendo } R_{2T} = R_2 + R_c \qquad [16]$$

En efecto, si $X_M = \omega M$ y $X_2 = \omega L_2$

se cumple:

$$j\overline{I}_1 X_M + j\overline{I}_2 X_2 + \overline{I}_2 R_{2T} = 0 \qquad j = \sqrt{-1}$$

En la figura 4, se muestra el diagrama vectorial correspondiente a la fórmula precedente.

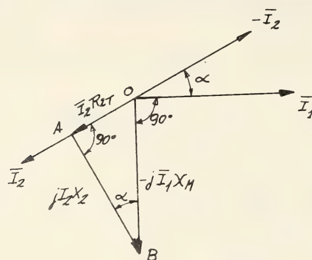


Fig 4

Del triángulo OAB se tiene:

$$I_2 R_{2T} = X_M I_1 \ \text{sen}\ \alpha \qquad [17]$$

$$I_2 X_2 = X_M I_1 \cos \alpha \qquad [18]$$

Reemplacemos el valor del primer miembro de la fórmula 17 en la fórmula 12 quedando:

$$dE_2 = \omega M I_1 I_2 \ \text{sen}\ \alpha\, dt = I_2^2 R_{2T}\ dt \qquad [19]$$

Es decir, la energía de transferencia dE_2 es, como se suponía, igual a la energía disipada en R_{2T}

Veamos ahora el valor de la mitad de la energía mutua diferencial.

$$\frac{M}{2} d(i_1 i_2) = \frac{M}{2} i_1 di_2 + \frac{M}{2} i_2 di_1 \qquad [20]$$

Reemplazando los valores dados por las fórmulas 9 y 10 en la 20 queda:

$$\frac{M}{2} d(i_1 i_2) = -\omega M I_1 I_2 \ \text{sen}\ (2\omega t + \alpha)\, dt \qquad [21]$$

Considerando el valor dado por la fórmula 21 en las fórmulas 9 y 10, queda:

$$-Mi_1 di_2 = -I_2^2 R_{2T}\ dt - \frac{M}{2} d(i_1 i_2) \qquad [22]$$

$$-Mi_2 di_1 = +I_2^2 R_{2T}\ dt - \frac{M}{2} d(i_1 i_2) \qquad [23]$$

Ahora puede apreciarse que los valores energéticos que contienen los términos en M, se descomponen en la energía de transferencia y en la mitad de la energía mutua diferencial. Esta última es la que finalmente le corresponde a cada devanado del transformador.

Sumando la 22 y 23 se obtiene la energía mutua diferencial total; es decir, se verifica este valor. Restando la fórmula 22 de la 23 se obtiene:

$$dE_2 = I_2^2 R_{2T} \cdot dt = -\frac{M}{2} i_2 di_1 + \frac{M}{2} i_1 di_2 \qquad [24]$$

Es decir que la energía de transferencia es igual a la mitad de la diferencia entre los valores energéticos en estudio: $Mi_1 di_2$ y $Mi_2 di_1$.

III. RELACIONES ENTRE LOS TERMINOS $i_2^2 R_{2T}$ dt; $I_2^2 R_{2T}$ dt; $L_2 i_2 di_2$; $\frac{M}{2} d(i_1 i_2)$

Hagamos la diferencia entre los términos $I_2^2 R_{2T}$ dt e $i_2^2 R_{2T}$ dt, cuyo desarrollo será:

$$[I_2^2 R_{2T}\, dt - i_2^2 R_{2T}\, dt] = [I_2^2 - \hat{I}_2^2 \left(\frac{1 - \cos 2(\omega t + \alpha)}{2}\right)] R_{2T} \cdot dt =$$

$$\text{Como} \quad I_2 = \frac{\hat{I}_2}{\sqrt{2}}$$

$$[I_2^2 R_{2T}\, dt - i_2 R_{2T}\, dt] = I_2^2 R_{2T} \cos 2(\omega t + \alpha)\, dt \qquad [25]$$

Por otra parte restemos y desarrollemos los términos $L_2 i_2 di_2$ y $\frac{M}{2}$ $d(i_1 i_2)$

Determinemos el primer término.

$$L_2 i_2 di_2 = \omega L_2 \hat{I}_2^2 \operatorname{sen} (\omega t + \alpha) \cos (\omega t + \alpha)\, dt$$

$$= \omega L_2 I_2^2 \operatorname{sen} 2(\omega t + \alpha)\, dt$$

El segundo término, dado por la 21, se suma al precedente. Luego:

$$L_2 i_2 di_2 + \frac{M}{2} d(i_1 i_2) = [\omega L_2 I_2^2 \operatorname{sen} 2(\omega t + \alpha) - \omega M I_1 I_2 \operatorname{sen} (2\omega t + \alpha]\, dt =$$

Pero $\operatorname{tg}\alpha = \frac{R_{2T}}{\omega L_2}$ y $\omega M I_1 I_2 \operatorname{sen} \alpha = I_2^2 R_{2T}$

Luego:

$$L_2 i_2 di_2 + \frac{M}{2} d(i_1 i_2) = [\frac{I_2^2 R_{2T}}{\operatorname{tg}\alpha} \operatorname{sen} 2(\omega t + \alpha) - \frac{I_2^2 R_{2T}}{\operatorname{sen}\alpha} \operatorname{sen} (2\omega t + \alpha]\, dt =$$

$$= \frac{I_2 R_{2T}\, dt}{\operatorname{sen}\alpha} [\operatorname{sen} 2(\omega t + \alpha) \cos\alpha - \operatorname{sen} [2(\omega t + \alpha) - \alpha]] =$$

$$= \frac{I_2^2 R_{2T}\, dt}{\operatorname{sen}\alpha} [\operatorname{sen} 2(\omega t + \alpha) \cos\alpha - \operatorname{sen} 2(\omega t + \alpha) \cos\alpha + \cos 2(\omega t + \alpha) \operatorname{sen}\alpha]$$

$$L_2 i_2 di_2 + \frac{M}{2} d(i_1 i_2) = I_2^2 R_{2T} \cos 2(\omega t + \alpha)\, dt \qquad [26]$$

Comparando las fórmulas 25 y 26 se obtiene:

$$[I_2^2 R_{2T} - i_2^2 R_{2T}]dt = L_2 i_2 di_2 + \frac{M}{2} d(i_1 i_2) \qquad [27]$$

Puede obtenerse otra relación interesante: si consideramos arrollamientos de una sola espira se tiene:

$$E_{c2} = \frac{1}{2} i_2 \phi_2 = \frac{1}{2} i_2 [\phi_{22} + \phi_{12}] = \frac{1}{2} L_2 i_2^2 + \frac{1}{2} M(i_1 i_2) \qquad [28]$$

Siendo:

E_{c2} la energía de campo magnético total del secundario
ϕ_2 el flujo magnético total del secundario.
ϕ_{22} el flujo magnético propio del secundario.
ϕ_{12} El flujo magnético que, producido por el primario, pasa por el secundario.

Para obtener la fórmula 28 se emplearon las siguientes relaciones:

$$\phi_{22} = L_2 i_2 \qquad \phi_{12} = M i_1$$

Diferenciando la fórmula 28 y reemplazándola en la 27 queda:

$$[I_2^2 R_{2T} - i_2^2 R_{2T}]dt = d[\frac{1}{2} i_2 \phi_2] = dE_{c2} \qquad [30]$$

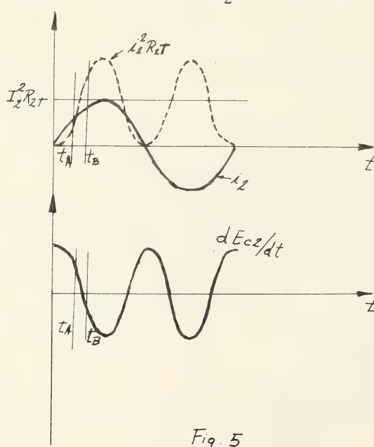


Fig. 5

En la figura 5, con un instante inicial distinto al correspondiente a la fórmula 6, puede apreciarse que en el instante t_A la potencia de transferencia menos la potencia instantánea desarrolada en R_{2T} se transfiere al campo del secundario (segundo miembro de la fórmula 30). Inversamente, en el instante t_B el campo, cuya potencia cambió de sentido, devuelve la misma al circuito secundario y que sumada a la potencia constante de transferencia iguala a la potencia que en ese instante se disipa en la resistencia R_{2T}

SERIE I.- CIENCIAS Nº 43 ISSN 0037-8437

EL METODO CINETICO APLICADO A LA PRECIPITACION DE ELECTRONES AURORALES

Por Marcos Fridman (*)

SUMMARY

Often the magnetosphere imposes a great difference of electrical potential with the ionosphere as it is testified by the fraquency that a peak can appear in the energy spectrum of the electrons. Using parametrically its value the kinetic theory can give all moments and spectra of one population near the ionosphere avoiding the long computations arising from the use of the quasi-neutrality.

Recently, from computed spectra and integrated populations, simple relations between fluxes and accelerating electrical potential have been found. The approximations in our detailed calculations verifie easily these relations.

RESUMEN

Frecuentemente la magnetoesfera impone una gran diferencia de potencial entre la plasmasheet y la ionosfera, como lo testimonia la frecuencia de aparición de un pico en los espectros de energía de los electrones que precipitan.

Si esta diferencia de potencial eléctrico es utilizada como parámetro, es posible, por medio de la teoría cinética y para una sola clase de partículas, obtener todos los momentos y sus espectros en la zona después de la cual todas las partículas son absorbidas (la ionosfera). Los momentos se obtienen directamente donde las medidas son generalmente tomadas, evitando entonces los largos cálculos necesarios para aplicar la cuasi-neutralidad.

Es bien conocido que los electrones constituyen la población más activa que producen las auroras. Entonces la teoría cinética puede dar los momentos y los espectros de esta populación energética.

Las aproximaciones sobre los cálculos detallados que aquí damos permiten verificar algunas simples relaciones recientemente descubiertas midiendo encima de ciertas auroras, como diagnosticar algunos parámetros de la plasmasheet, así como considerar el estudio cuantitativo de las perturbaciones.

INTRODUCCION

Las causas originales de la investigación magnetoesférica (esto es, la observación milenaria de las auroras) está ligada a la entrada de partículas energéticas en las altas latitudes donde producen fenómenos luminosos notoriamente visibles. Son las uniones magnéticas entre el óvalo auroral y las regiones neutras magnéticamente, que permiten la propagación de las partículas hacia la ionosfera, sea desde la cola, sea desde las rendijas del frente de la magnetosfera.

Las auroras revelan el estado dinámico de las magnetosfera y la detección de fenómenos ópticos, de campos y de flujos alrededor de las auroras son el origen de nuestro conocimiento de la física de la magnetoesfera. Un cohete atravesando perpendicularmente un arco auroral revela las más grandes variaciones topológicas de la magnetoesfera.

Las auroras pueden ser estacionarias, en particular antes de que la tormenta entre en acción, o muy activas cuando ésta está en operación. . . . .

En algunos casos (arcos aurorales, intercambio estacionario de partículas entre la ionoesfera y la plasmasheet) la teoría cinética simple (alineamiento magnético, fenómenos estacionarios y conocimiento de todas las fuentes) es de aplicación evidente. De todas maneras se la puede generalizar para incluir, por ejemplo, las derivas transversas (la función de distribución deberá ser asimétrica alrededor del campo magnético) o los procesos temporales, sea porque la función de distribución es variable (por ejemplo, cuantificar los efectos de la aceleración de Fermi debido a los cambios topológicos de la botella magnética que engloba las rendijas polares nocturnas).

Recientemente Lyons y col. (1979) han mostrado experimentalmente que las simples relaciones

(*) 18, rue des Carmes - 4624 Romsée - Fléron - Bélgica, y Universidad Nacional del Zaire (UNAZA) - Campus Universitaire - POLYTECHMANE B.P. 761 KINSHASA XI - ZAIRE.

$$ej \sim kV = \frac{k}{e}\phi, \qquad Q \sim kV^2 \sim jVe = j\phi \tag{1}$$

ligan el flujo de electrones j y el flujo de energía cinética Q, paralelos al campo magnético, con el potencial eléctrico de aceleración $V = \Phi/e$.

Estas relaciones aparentemente óhmicas pueden parecer paradoxales para una precipitación no colisional. Si se considera que las medidas han sido tomadas por un cohete arriba de las auroras, en una región de transición colisional, se puede pensar que esas relaciones son el resultado de interacciones entre partículas o con la turbulencia de los campos (resistividad "anómala").

Sin embargo, un haz magnético convergente es una fuente de centros de reflexión que podrían reemplazar los centros de colisión que llevan a la ley de Ohm. Para ésta, en media, la partícula pierde su memoria direccional en la colisión y es reacelerada por el campo eléctrico. Por otra parte, los resultados son no lineares a lo largo de las líneas de campo y si se aplica la ecuación de continuidad para un flujo convergente, las relaciones (1) llevan al absurdo V/B = constante.

Este efecto resistivo al flujo paralelo por un haz magnético convergente (un haz perpendicular tiene efectos parecidos) ha sido mostrado numéricamente por Lamaire y col. (1973) y analíticamente por Fridman (1975) cuando el potencial eléctrico es despreciable. Los resultados han sido que, a pesar de la fuerte convergencia y a causa de ella, la densidad y la temperatura no cambian apreciablemente en la ionosfera, relativo a los valores en la plasmasheet.

La magnetoesfera puede imponer una gran diferencia de potencial con la ionoesfera como lo testimonia la frecuencia de aparición de un pico en los flujos espectrales de los electrones que precipitan. La utilización paramétrica de este potencial permite obtener todos los momentos y espectros en la región donde normalmente se hacen las medidas, para una sola clase de partículas y con la teoría cinética, ahorrando los largos cálculos necesarios para aplicar la cuasi-neutralidad.

Los capítulos siguientes desarrollan esta idea.

METODOS CINETICOS E HIDRODINAMICO

La dinámica de los gases está caracterizada por tres longitudes típicas: la distancia de interacción (l_c = longitud de colisión), la distancia entre colisiones (l_k = longitud cinética) y la distancia de variaciones macroscópicas (l_h = longitud hidrodinámica) dada por la variación logarítmica de algún momento, por ejemplo la densidad:

$$l_h^{-1} = (d/ds) \ln N$$

que puede ser reemplazada por las dimensiones macroscópicas del sistema (l_m).

Cuando la integral de colisión se puede anular los cambios macroscópicos se manifiestan en el régimen cinético $l_k/l_h > 1$) y $l_k/l_h \ll 1$ define al regimen hidrodinámico (integral de colisión dominante).

Las ecuaciones H.D. para los gases neutros han sido derivadas de la ecuación de Boltzmann y, para el plasma, por ejemplo de la jerarquía BGKL. Las ecuaciones de Euler o de Navier-Stockes han sido re-obtenidas aplicando la aproximación de Enskog-Chapman para la cual la integral de colisión es dominante y el orden cero es el estado de equilibrio maxwelliano. Para el plasma, diferentes aproximaciones han sido dadas para la integral de colisión por Landau, Lénard, Balescu, etc.

La integración sobre el espacio de velocidades accesible da las ecuaciones de los momentos o

de transporte ligan densidad, temperatura, velocidad media, etc., hasta el infinito. Para poder tener soluciones completas es necesario cortar la cadena de ecuaciones diferenciales de los momentos. Se han utilizado las ecuaciones politrópicas, hipótesis sobre la propagación del calor o un sistema auto-consistente ligando los momentos a la forma de la función de distribución (método de Grad). En el método cinético el problema de cierre es reemplazado por la elección de la función de distribución en el origen del sistema lo que dará todos los momentos por proyección fuera de la base utilizando el teorema de Liouville.

En el método cinético, los momentos son obtenidos integrando la distribución conocida sobre el espacio accesible de las diferentes poblaciones. Puesto que la distribución debe satisfacer la ecuación de Vlasov la integración de ésta debe dar las ecuaciones de transporte (ver Fridman-1975-para el caso del viento solar). Nada indica "a priori" que estas ecuaciones tengan la misma forma que las derivadas por los métodos tradicionales de Enskog, Grad. etc., donde la integral de colisión es dominante, siendo nula en el método cinético.

EL METODO CINETICO

En general, el método cinético permite encontrar los momentos en todos los puntos conociendo las funciones de distribución de las diferentes poblaciones en las bases (por extensión en cualquier punto), y aplicando la cuasi-neutralidad. Por comodidad de cálculo la base debe estar en la región donde la distribución puede ser considerada más o menos maxwelliana.

La utilidad de los métodos no interaccionales puede ser controlada comparando datos teóricos con experimentales.

Puesto que la mejor aproximación para f está en la base, expresamos las variables en r en función de las de la base. El teorema de Liouville, que asegura la igualdad de f y f^0 para los valores r y v de una partícula que ha tenido los valores r_0 y v_0 nos permite de escribir:

$$M_{emm} = \int f M_{emm}\, d^3w = \int f_0 \frac{M_{enm}}{M_{0\,enm}} \frac{d^3w}{d^3w_0} M_{0\,enm}\, d^3w_0 \qquad (2)$$

Se puede evaluar la expresión

$$\frac{M_{enm}}{M_{0\,enm}} \frac{d^3w}{d^3w_0} \qquad (3)$$

estudiando la extesión en el espacio de las velocidades de las trayectorias de las partículas. De la conservación de la energía

$$E = E_0 + \phi$$

y del primer invariante adiabático

$$\frac{v_\perp^2}{B} = \frac{v_{\perp 0}^2}{B_0} = \frac{v^2 \operatorname{sen}^2\theta}{B} = \frac{v_0^2 \operatorname{sen}^2\theta}{B_0} \qquad (4)$$

se extrae

$$E_{/\!/} + E_{\perp}\left(1 - \frac{B_0}{B}\right) = E_{/\!/0} + \phi$$

$$E\left(1 - \frac{B_0}{B}\,\frac{\operatorname{sen}^2\theta}{\operatorname{sen}^2\theta_0}\right) = \phi \qquad (5)$$

En coordenadas cilíndricas en el espacio de velocidades podemos escribir:

$$d^3 w = v_{\perp}\, dv_{/\!/}\, dv_{\perp}\, d_{\varphi}$$

Si f es independiente de φ, tenemos el jacobiano

$$\frac{d^3 w}{d^3 w_0} = \frac{v_{/\!/0}}{v_{/\!/}}\beta \qquad \beta = \frac{B}{B_0} \qquad (6)$$

y los momentos

$$N\,\overline{M}_{enm} = 2\pi\beta \int f_0 \;\frac{M_{enm}}{M_{0\,enm}}\, M_{0\,enm}\, \frac{v_{/\!/0}}{v_{/\!/}}\, v_{\perp 0}\, dv_{/\!/0}\, dv_{\perp 0} \qquad (7)$$

El elemento de volumen en coordenadas esféricas es:

$$d^3 w = v^2\, dv \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\varphi$$

y el sistema

$$E = E_0 + \phi$$

$$(8)$$

$$\operatorname{sen}^2\theta = \beta \operatorname{sen}^2\theta_0 \left[\frac{1}{1 + \phi/E_0}\right]$$

da el jacobiano

$$j = \beta \cos \theta_0 \frac{v_0}{v} \frac{1}{\left(1 - \frac{\beta \operatorname{sen}^2 \theta_0}{1 + \phi/E_0}\right)^{1/2}} \tag{9}$$

y los momentos:

$$N\overline{M}_{enm} = 2\pi\beta \int f_0 \frac{M_{enm}}{M_{0\,enm}} M_{0\,enm} \frac{v_0^3 dv_0 \cos \theta_0 \operatorname{sen} \theta_0 \, d\theta_0}{v_0^2 + \frac{2}{m} \phi - \beta v_0^2 \operatorname{sen}^2 \theta_0} \tag{10}$$

Un método equivalente consiste a proyectar la distribución sobre el punto donde se buscan los momentos e integrarla directamente, sobre el espacio accesible de velocidades.

La población de la base ionosférica está compuesta de partículas reflejadas por el campo eléctrico paralelo, por las que tienen energía suficiente para escaparse hacia la plasmasheet y por las provenientes de esta última dentro del cono de pérdidas. Lo mismo, la plasmasheet contiene partículas reflejadas por la convergencia del campo magnético. Las partículas de la plasmascheet pueden retornar después de la dispersión coulombiana en la ionoesfera, producir electrones secundarios o ser perdidas por el sistema de dos bases. Este retorno encadena las dos bases y entonces, no son totalmente independientes.

Si las dos bases superiores de los dos sistemas simétricos en los dos hemisferios, son confundidas en una, las partículas anteriores reflejadas provenientes de la plasmascheet, son realmente partículas derivadas de la cola y atrapadas entre los espejos magnéticos.

Las partículas reflejadas contribuyen al cálculo de los momentos pares (densidad, temperatura, etc.), pero no a los flujos paralelos. Los cálculos que siguen son valables para energías más grandes que la energía potencial de aceleración. Partículas de la ionoesfera o retrodispersadas son despreciadas y todo el cálculo se hace con la población electrónica que se escapa de la base superior para perderse en la ionoesfera.

Se pueden trazar algunos diagramas que separan las diferentes poblaciones, en la base superior: la Fig. 1 en el espacio $(E_{//}, E_{\perp})$, la Fig. 2 en los espacios (E, θ) o (v, θ). La Fig. 3 es el diagrama en el punto del campo –la ionoesfera en nuestro caso.

En la Fig. 1, las condiciones de energía positiva o negativa (velocidad imaginaria) en la ionoesfera

$$E_{/\!/} - E_{\perp} (\beta - 1) + \phi \begin{cases} > 0 \\ < 0 \end{cases}$$

separan las partículas que se escaparán de las que se reflejan. En la Fig. 2, la separación está dada por

$$E > 0, \qquad 0 < \theta < \operatorname{arcosen} 1/\sqrt{\beta}$$

$$0 < E < \phi/(\beta \operatorname{sen}^2 \theta - 1), \ \operatorname{arc\,sen} 1/\sqrt{\beta} < \theta < \pi/2$$

para los electrones que se escapan, y

$$E > \frac{\phi}{\beta \operatorname{sen}^2 \theta - 1}, \ \operatorname{arc\,sen} 1/\sqrt{\beta} < \theta < \pi/2$$

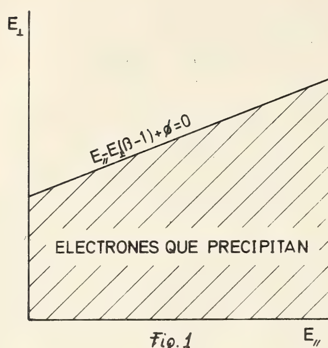


Fig. 1

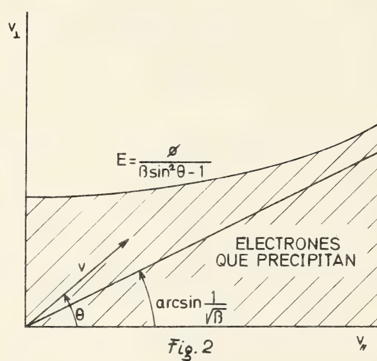


Fig. 2

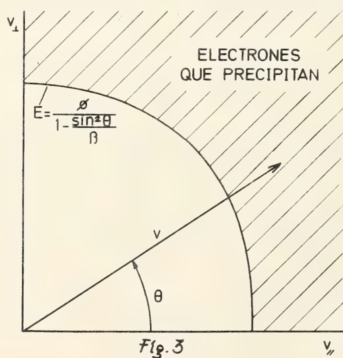


Fig. 3

para los reflejados. En la Fig. 3 los electrones que llegan a la ionoesfera ocupan el espacio

$$E > \phi / \left(1 - \frac{\operatorname{sen}^2\theta}{\beta}\right)$$

De estos últimos diagramas es más fácil obtener el espectro energético del flujo de precipitación. Utilizando una base bimaxwelliana

$$f^h = A^h e^{-E_{/\!/}\alpha_{/\!/}^2 - E_\perp \alpha_\perp^2}$$

y la abreviatura

$$\frac{\alpha_\perp^2/\alpha_{/\!/}^2}{\beta - 1} = x, \qquad K = \frac{2\pi e^2 A^h}{m^2 \alpha_{/\!/}^2} \tag{11}$$

de la Fig. 1 se sigue:

$$j = n\overline{v_{/\!/}} = \frac{2\pi\beta A^h}{m^2} \int_0^\infty dE_{/\!/}\, e^{-E_{/\!/}\alpha_{/\!/}^2} \int_0^{\frac{E_{/\!/}+\phi}{\beta-1}} dE_\perp\, e^{-E_\perp\alpha_\perp^2} = K \frac{\beta}{e^2\alpha_\perp^2}\left(1 - \frac{e^{-\phi\alpha_{/\!/}^2 x}}{1+x}\right) \tag{12}$$

Para $Q = 1/2\, nm\overline{v_{/\!/}}\, (v_{/\!/}^2 + v_\perp^2) = nv_{/\!/}E$, se tiene:

$$Q = \frac{2\pi\beta A^h}{m^2}\left\{ \int_0^\infty dE_{/\!/}\, e^{-E_{/\!/}\alpha_{/\!/}^2} \int_0^{\frac{E_{/\!/}+\phi}{\beta-1}} dE_\perp e^{-E_\perp\alpha_\perp^2}\, E_\perp \beta + \int_0^\infty dE_{/\!/}\, e^{-E_{/\!/}\alpha_{/\!/}^2} \times \right.$$

$$\left. \times \int_0^{\frac{E_{/\!/}+\phi}{\beta-1}} dE_\geqslant e^{-E_\perp\alpha_\perp^2} [E_{/\!/} - E_\perp(\beta - 1) + \phi] \right\} \tag{13}$$

$$Q = \frac{K\beta}{e^2 \alpha_\perp^2 d_{/\!/}^2} \left\{ \alpha_\perp^2 \quad 1 + \frac{\alpha_{/\!/}^2}{\alpha_\perp^2} + \phi\, \alpha_{/\!/}^2 - e^{-\phi\, \alpha_{/\!/}^2 x} \right] \left[\frac{\alpha_{/\!/}^2}{\alpha_\perp^2} + \right. \tag{14}$$

$$\left. + \phi\, \alpha_{/\!/}^2 \left(\frac{\alpha_{/\!/}^2}{\alpha_\perp^2} x + 1 \right) \right] \left[\frac{1}{1+x} + \frac{\alpha_{/\!/}^2\, x/\alpha_\perp^2 + 1}{(1+x)^2} \right] \Bigg\}$$

Igualmente podríamos haber escrito, de la Fig. 2:

$$j, Q = \frac{2\pi\beta A^h}{m^2} \left\{ \int_0^{1/\beta} dy \int_0^{\infty} E^\lambda dE + \int_{1/\beta}^{1} dy \int_0^{\frac{\phi}{\beta y - 1}} E^\lambda\, dE \right\} e^{-E\alpha_{/\!/}^2} \left[1 + y \left(\frac{\alpha_\perp^2}{\alpha_{/\!/}^2} - 1 \right) \right]$$

donde $\lambda = 1$ para j y $\lambda = 2$ para Q, y también $y = \text{sen}^2\, \theta$.

Para la densidad en i de las partículas que se escapan de la plasmasheet, se tiene:

$$n^{h \to i} = \left(\frac{2}{m} \right)^{3/2} \frac{\pi\, \beta\, A^h\, e^{\varphi \alpha_{/\!/}^2}}{\alpha_{/\!/}^2\, \alpha_\perp\, (1+x)\, (\beta - 1)^{1/2}} \left[\xi\, (\sqrt{\phi \alpha_{/\!/}^2\, x})\, e^{-\phi\, \alpha_{/\!/}^2 (1+x)} + \sqrt{x}\, \overset{\infty}{\epsilon}\, (\sqrt{\phi \alpha_{/\!/}^2}) \right] \tag{15}$$

Para la temperatura perpendicular

$$n\, T_\perp^{h \to i} = \frac{2\sqrt{2}\, \pi\, A^h\, \beta^2}{m^{3/2}\, \alpha_{/\!/}^5\, (1+x)^2 \sqrt{x}\, (\beta - 1)^2} \left\{ - \frac{1+x}{2x} \sqrt{\phi\, \alpha_{/\!/}^2\, x} + \right.$$

$$\left. + \left[\frac{1+3x}{2x} + (1+x)\, \phi\, \alpha_{/\!/}^2 \right] e^{-\phi \alpha_{/\!/}^2 x}\, \xi\, (\sqrt{\phi \alpha_{/\!/}^2 x}) + \sqrt{x}\, e^{\phi \alpha_{/\!/}^2}\, \overset{\infty}{\epsilon}\, (\sqrt{\phi \alpha_{/\!/}^2}) \right\} \tag{16}$$

y para la temperatura paralela

$$T_{/\!/} = m\, (\overline{v_{/\!/}^2} - \overline{v}_{/\!/}^2) = m \left(\overline{v_{/\!/}^2} - \frac{j^2}{n^2} \right) \tag{17}$$

donde $\frac{nm\, v^2}{2}$ es igual a:

$$n\frac{mv_{/\!/}^2}{2} = \left(\frac{2}{m}\right)^{3/2} \frac{\pi\beta A^h}{2\alpha_{/\!/}^5 x^{3/2}(1+x)(\beta-1)} \left[\sqrt{\phi\alpha_{/\!/}^2 x} - e^{-\phi\alpha_{/\!/}^2 x}\,\xi(\sqrt{\phi\alpha_{/\!/}^2 x}) + x^{3/2}(\sqrt{\phi\alpha_{/\!/}^2} + e^{\phi\alpha_{/\!/}^2}\,\overset{\infty}{\epsilon}(\sqrt{\phi\alpha_{/\!/}^2}))\right] \quad (18)$$

En lo anterior se ha simbolizado por ϵ y ξ las funciones error complementario y de Dawson:

$$\overset{\infty}{\epsilon}(z) = \int_0^\infty e^{-t^2}\,dt, \qquad \overset{0}{\xi}(z) = \int_0^z e^{t^2}\,dt$$

RETRODISPERSION COULOMBIANA DE ELECTRONES PRIMARIOS

El flujo energético retrodispersado (↑) por interacción coulombiana del flujo primario (↓) puede hallarse mediante el formalismo de Evans (1974), seguido por Chiu (1978):

$$j(E)\uparrow = \int K^{E'\to E}\, j(E')\downarrow dE' \quad (19)$$

donde $j\uparrow$ es la adición del flujo que podrá surmontar el potencial y escaparse $j^{i\to h}$ $(E > \phi)$ y el que será reflejado por él $j^{i\to h}$ $(E < \theta)$. De manera parecida $j\downarrow$ es la suma de ese flujo reflejado más la precipitación primaria $j^{h\to i}$

Separemos los dos rangos de energía. Para $E < \phi$, tenemos

$$j^{i\to i} = \int_E^\phi K^{E'\to E}\, j'^{i\to i}\, dE' + \int_\phi^\infty K^{E'\to E}\, j'^{h\to i}\, dE' \quad (20\text{ a})$$

y para $E > \phi$:

$$j^{i\to h} = \int_E^\infty K^{E'\to E}\, j'^{h\to i}\, dE' \quad (20\text{ b})$$

Las curvas de Evans (1974), extraídas del trabajo de Bank y col. (1974), permiten escribir en primera aproximación, para K:

$$K^{E' \rightarrow E} = E^a / E'^{a+1} \tag{21}$$

donde a ~ 1,2 (probabilidad de retrodispersión = 1/(a + 1) ~ 46 %, que se acuerda a la curva de Evans). Entonces (20a) y 20b) se escriben:

$$j^{i \rightarrow i} = \int_E^{\phi} \frac{E^a}{E'^{a+1}} j'^{i \rightarrow i} dE' + \int_{\phi}^{\infty} \frac{E^a}{E'^{a+1}} j'^{h \rightarrow i} dE' \tag{22 a}$$

$$j^{i \rightarrow h} = \int_E^{\phi} \frac{E^a}{E'^{a+1}} j'^{h \rightarrow i} dE' \tag{22 b}$$

Por derivación de (22a) se obtiene:

$$E \frac{\partial j^{i \rightarrow i}}{\partial E} = j^{i \rightarrow i}(a-1) \tag{23}$$

es decir

$$j^{i \rightarrow i}(E) = c E^{a-1} \tag{24}$$

Después de reemplazarla en (22a) se obtiene el flujo reflejado,

$$j^{i \rightarrow i}(E) = \phi E^{a-1} \int_{\phi}^{\infty} \frac{j'^{h \rightarrow i}}{E'^{a+1}} dE' . \tag{25}$$

Las ecuaciones (22b) y (25) dan entonces los flujos retrodispersados provocados por interacción coulombiana del flujo primario. Finalmente, el reemplazo de la distribución que corresponde a una base maxwelliana, nos permite escribir para $\beta >> 1$,

$$j_{(E)}^{i \rightarrow h} = \frac{2\pi A^h}{m^2} e^{\phi \alpha_{\parallel}^2} \int_E^{\infty} \left(\frac{E}{E'}\right)^a e^{-E' \alpha_{\parallel}^2} dE' \qquad (E > \phi) \tag{26}$$

$$j_{(E)}^{i \rightarrow i} = \frac{2\pi A^h}{m^2} \frac{\phi}{E} e^{\phi \alpha_{\parallel}^2} \int_{\phi}^{\infty} \left(\frac{E}{E'}\right)^a e^{-E' \alpha_{\parallel}^2} dE' \qquad (E < \phi) \tag{27}$$

ESPECTROS DE ENERGIA

Para calcular los espectros de energía, definamos

$$n(E,\theta) = \frac{\partial^2 N}{\partial E \, \partial \Omega}, \quad f(E,\theta) = \frac{\partial^2 N}{\partial w \, \partial \Omega} \tag{28}$$

como las densidades en los espacios (E, Ω) y (W' Ω) simbolizando dΩ el diferencial de ángulo sólido y dw el diferencia del volumen en el espacio de velocidades, por unidad de ángulo sólido,

$$d\Omega = \operatorname{sen}\theta \, d\theta \, d\varphi, \qquad dw = v^2 dv = \frac{2E}{m^3} \, dE$$

Entonces, las relaciones entre los momentos espectrales se definen como sigue:

$$\begin{aligned} n(E,\theta) &= \sqrt{\frac{2E}{m^3}} \, f(E,\theta) \\ j(E,\theta) &= n(E,\theta) \sqrt{\frac{2E}{m}} = \frac{2E}{m^2} f(E,\theta) \\ Q(E,\theta) &= n(E,\theta) \, E \sqrt{\frac{2E}{m}} \cos\theta = E j_{/\!/}(E,\theta) \end{aligned} \tag{29}$$

Finalmente,

$$\begin{aligned} n(E) &= \int n(E,\theta) \operatorname{sen}\theta \, d\theta \, d\varphi = \sqrt{\frac{2E}{m^3}} \int f(E,\theta) \operatorname{sen}\theta \, d\theta \, d\varphi \\ f_{/\!/}(E) &= \int j(E,\theta) \operatorname{sen}\theta \cos\theta \, d\theta \, d\varphi = \frac{2E}{m^2} \int f(E,\theta) \operatorname{sen}\theta \cos\theta \, d\theta \, d\varphi \\ Q(E) &= \int Q(E,\theta) \operatorname{sen}\theta \, d\theta \, d\varphi = \frac{2E^2}{m^2} \int f(E,\theta) \operatorname{sen}\theta \cos\theta \, d\theta \, d\varphi = E j_{/\!/}(E) \end{aligned} \tag{30}$$

Una función de distribución que es bimaxwelliana en la base se transforma en la ionoesfera de acuerdo con la conservación de la energía y del primer invariante adiabático, así:

$$f(E,\theta) = A^h e^{-E_{/\!/}^h \alpha_{/\!/}^2 - E_\perp^h \alpha_\perp^2} = A^h e^{\phi \alpha_{/\!/}^2} e^{-E \alpha_{/\!/}^2} \left(1 - \frac{1 - \alpha_\perp^2/\alpha_{/\!/}^2}{\beta} \operatorname{sen}^2\theta \right) \tag{31}$$

y entonces, explícitamente:

$$n(E,\theta) = A^h \sqrt{\frac{2E}{m^3}}\, e^{\phi\alpha_{/\!/}^2}\, e^{-E\alpha_{/\!/}^2 [1-(1-\alpha_\perp^2/\alpha_{/\!/}^2)\frac{\text{sen}\,\theta}{\beta}]}$$

$$j(E,\theta) = A^h \frac{2E}{m^2}\, e^{\phi\alpha_{/\!/}^2}\, e^{-E\alpha_{/\!/}^2 [1-(1-\alpha_\perp^2/\alpha_{/\!/}^2)\frac{\text{sen}^2\theta}{\beta}]} \qquad (32)$$

$$Q(E,\theta) = A^h \frac{2E^2}{m^2} \cos\theta\, e^{\phi\alpha_{/\!/}^2}\, e^{-E\alpha_{/\!/}^2 [1-(1-\alpha_\perp^2/\alpha_{/\!/}^2)\frac{\text{sen}^2\theta}{\beta}]}$$

Por ejemplo, las densidades espectrales de flujo para $\theta = o, \pi/4$ y $\pi/2$ son proporcionales a:

$$j(E_{/\!/}) \sim E_{/\!/}\, e^{-E_{/\!/}e_{/\!/}^2}$$

$$j(E(\pi/4)) \sim E(\pi/4)\, e^{-E(\pi/4)\alpha_{/\!/}^2 [1-(1-\alpha_\perp^2/\alpha_{/\!/}^2)^{1/2\beta}]} \qquad (33)$$

$$j(E(\pi/2)) \sim E_\perp\, e^{-E_\perp\alpha_{/\!/}^2 [1-(1-\alpha_\perp^2/\alpha_{/\!/}^2)\,1/\beta]}$$

De la misma manera se obtienen $n(E,\theta)$, $Q(E,\theta)$, etc.
Por conservación de la energía, se sigue que

$$E > -\frac{\phi}{1-\frac{\text{sen}^2\theta}{\beta}}$$

es decir que en los tres casos mencionados:

$$E_{/\!/} > \phi, \quad E(\pi/4) > \frac{2\beta\phi}{2\beta-1}, \qquad E_\perp > \frac{\phi\beta}{\beta-1} \qquad (34)$$

respectivamente, que se reducen a

$$E_{/\!/} > \phi,\ E(\pi/4) > 2\phi \qquad (35)$$

para $\theta = 0$ y $\pi/4$ cuando no hay convergencia magnética (para $\theta = \pi/2$ no hay flujo), y $E > \phi$ para $\beta \gg 1$.

El cálculo de $j_{/\!/}(E)$ y de $Q(E)$ se puede hacer a partir de la expresión esférica de los momentos y siguiendo la Fig. 1. De la misma manera se las puede obtener proyectando la distribución desde la base, es decir con (31) y la Fig. 3. Entonces,

$$j_{//} = \frac{2\pi A^h}{m^2} c^{\phi\alpha^2_{//}} \int_0^1 dy \int_{\frac{\phi}{j-y/\beta}}^{\infty} dE\, E\, e^{-E\alpha^2_{//}(1-by)} \tag{36}$$

donde abreviamos

$$y = \sin^2\vartheta, \quad \beta b = 1 - \alpha_\perp^2/\alpha_y{}^2$$

La inversión del orden de integración permite escribir

$$j_{//} = \frac{2\pi A^h}{m^2} e^{\phi\alpha_{//}^2} \left\{ \int_\phi^{\phi\frac{\beta}{\beta-1}} dE\, E \int_0^{(1-\phi/E)\beta} dy\, e^{-\alpha_{//}^2(1-by)} + \int_{\frac{\phi\beta}{\beta-1}}^{\infty} dE\, E \int_0^1 dy\, e^{-E\alpha_{//}^2(1-by)} \right\}$$

Es decir:

$$j_{//}(E) = \frac{2\pi A^h}{m^2\alpha_{//}^2 b} e^{-(E-\phi)\alpha_{//}^2} \left\{ \xi(E,\phi)\,\xi\left(\frac{\phi\beta}{\beta-1} - E\right)\left(e^{(E-\phi)\alpha_{//}^2 b\beta} - 1\right) + \xi\left(E - \frac{\phi\beta}{\beta-1}\right)\left(e^{E\alpha_{//}^2 b} - 1\right)\right\} \tag{37}$$

donde escribimos ξ (A-B) para la función escalón, igual a cero para $A < B$ y a la unidad para $A > B$. Puesto que $b \ll 1$ se tiene finalmente:

$$j_{//}(E) \cong \frac{2\pi}{m^2} A^h e^{-(E-\phi)\alpha_{//}^2} \left[\xi(E-\phi)\,\xi\left(\phi\frac{\beta}{\beta-1} - E\right)\beta(E-\phi) + \xi\left(E - \phi\frac{\beta}{\beta-1}\right)E \right] \tag{38}$$

Cuando $\phi\alpha_{//}^2 \gg 1$, $j_{//}$ (E) tiene un pico con un redondeamiento despreciable cerca de ϕ además $j_{//}$ (E) = 0 para E< ϕ . Q (E) es igual simplemente a la última de las ecuaciones (30).

EXPANSION EN SERIE ($x \rightarrow 0$)

La presencia de un pico en el espectro de energía señala la existencia de un potencial eléctrico de aceleración. Además, las temperaturas de la cola medidas por satélite son del orden de 10^6 K. Entonces, cuando la base esta en $\beta \gg 1$, se podrá escribir:

$$\frac{\alpha_\perp^2/\alpha_{/\!/}^2}{\beta - \Phi} = x \ll 1, \qquad \phi\alpha_{/\!/}^2 x \ll 1 \ll \phi\alpha_{/\!/}^2 \tag{39}$$

y usar las primeras aproximaciones para las funciones de error y de Dawson

$$\overset{0}{\xi} = \int_0^z e^{t^2}\, dt \sim z \qquad (z \ll 1)$$

$$\overset{\infty}{\epsilon} = \int_z^\infty e^{-t^2}\, dt \sim \frac{e^{-z^2}}{2z} \qquad (z \gg 1) \tag{40}$$

en los momentos pares. Los primeros términos del desarrollo en serie de j y de Q son:

$$j \cong \frac{2\pi A^h \phi}{m^2 \alpha_{/\!/}^2}\left(1 + \frac{1}{\phi\alpha_{/\!/}^2}\right) = \frac{k}{e} V \left(1 + \frac{1}{e V \alpha_{/\!/}^2}\right) \tag{41}$$

$$Q = \frac{2\pi A^h}{m^2 \alpha_{/\!/}^2}\phi^2\left[1 - \frac{3}{2}x\left(1 - \frac{\alpha_{/\!/}^2/\alpha_\perp^2}{3}\right)\right]\left(1 + \frac{2}{\pi\alpha_{/\!/}^2} + \frac{2}{\phi^2\alpha_{/\!/}^4}\right) =$$

$$\cong KV^2\left[1 - \frac{3}{2}x\left(1 - \frac{\alpha_{/\!/}^2/\alpha_\perp^2}{3}\right)\right]\left(1 \mp \frac{2}{e\, V\alpha_{/\!/}^2} + \frac{2}{e^2 V^2 \alpha_{/\!/}^4}\right) \tag{42}$$

Para la densidad, la aproximación usada da:

$$N^{h\to i} \cong \left(\frac{2}{m}\right)^{3/2} \frac{\beta}{\beta - 1} \frac{1}{\alpha_{/\!/}^3} \frac{\sqrt{\phi\alpha_{/\!/}^2}\, A^h}{(1 + x)} \left[1 - \phi\alpha_{/\!/}^2 x + \frac{1}{2\phi\alpha_{/\!/}^2}\right] \tag{43}$$

para la temperatura perpendicular,

$$NT_\perp^{h\to i} \cong \frac{\sqrt{2}\,\pi A^h}{m^{3/2}\alpha_{/\!/}^5}\left(\frac{\beta}{\beta - 1}\right)^2 (\phi\alpha_{/\!/}^2)^{3/2}\left(1 - 2x\phi\alpha_{/\!/}^2 + \frac{2}{\phi\alpha_{/\!/}^2}\right) \tag{44}$$

y para la energía media.

$$N\frac{m\overline{v_{/\!/}^2}}{2}^{h\to i} \cong \frac{\sqrt{2}\,\pi A^h}{m^{3/2}\alpha_{/\!/}^5}(\phi\alpha_{/\!/}^2)^{3/2}\left(1 + \frac{1}{\phi\alpha_{/\!/}^2}\right) \tag{45}$$

SOBRE LAS RECIENTES MEDIDAS DE FLUJO POR ARRIBA DE LAS AURORAS

Utilizando observaciones de flujo de partículas y de energía electrónicas tomadas por cohetes volando arriba de algunas auroras, Lyons y col. (1979) han tenido éxito en mostrar que el flujo neto de energía varía como el cuadrado del potencial eléctrico de aceleración y que el flujo de partículas es proporcional a ese potencial, cuando se observa un pico en el espectro de energía.

El coeficiente de proporcionalidad cambia durante el vuelo del cohete. Las discrepancias sistemáticas de la razón entre los flujos son mostradas en el Cuadro I. Estas discrepancias desaparecen cuando las partículas de baja energía son eliminadas del contaje, como en el vuelo F23, y entonces podemos usar los resultados del desarrollo en serie, considerando que los momentos pares están restringidos a la población de la plasmasheet, en la ionoesfera. La razón entre los flujos Q y j da:

$$\frac{Q}{\phi j} \sim 1 - \frac{3}{2} x \left(1 - \frac{\alpha_{/\!/}^2/\alpha_\perp^2}{3}\right) + \frac{1}{\phi \alpha_{/\!/}^2} \sim 1 + \delta \tag{46}$$

donde, aproximativamente

$$0{,}01 < \delta < 0{,}1$$

Reagrupemos ahora las expresiones de orden inferior:

$$\begin{aligned}
N^{h \to i} &\cong \frac{4\pi A^h}{\sqrt{2}\, m^{3/2}\, \alpha_{/\!/}^2} \sqrt{\phi} \\
j^{h \to i} &\cong \frac{2\pi A^h}{m^2\, \alpha_{/\!/}^2} \phi \\
\frac{N m \overline{v_{/\!/}^2}^{h \to i}}{2} &\cong \frac{\sqrt{2}\,\pi A^h}{m^{3/2}\, \alpha_{/\!/}^2} \phi^{3/2} \\
N T_\perp{}^{h \to i} &\cong \frac{\sqrt{2}\,\pi A^h}{m^{3/2}\, \alpha_{/\!/}^2} \phi^{3/2} \\
N T_{/\!/}{}^{h \to i} &\cong \frac{\sqrt{2}\,\pi A^h}{m^{3/2}\, \alpha_{/\!/}^2} \phi^{3/2} \\
Q^{h \to i} &\cong N m \overline{\frac{v_{/\!/}}{2} (v_{/\!/}^2 + v_\perp^2)} \cong \frac{2\pi A^h}{m^2\, \alpha_{/\!/}^2} \phi^2
\end{aligned} \tag{47}$$

de donde se siguen las expresiones simples:

$$\begin{aligned}
& j^{h \to i} \sim N \sqrt{\frac{\phi}{2m}}, \quad Q^{h \to i} \sim j^{h \to i} \phi \\
& V_{/\!/} \sim \frac{\phi}{2m}, \quad T_\perp \sim \frac{\phi}{2} \sim T_{/\!/} \\
& \frac{N T_{/\!/}^{1/2}}{T_\perp} \sim \frac{N^h T_{/\!/}^{h\,1/2}}{T_\perp^h} \sim \frac{4\pi A^h}{m^{3/2}\, \alpha_{/\!/}^2}
\end{aligned} \tag{48}$$

De la ecuación de continuidad extraemos el valor de la constante de flujo

$$\frac{j}{B} = \frac{N^i \sqrt{\phi}}{B^i}$$

y de la ecuación diferencial de movimiento para flujo paralelo y energía potencial decreciente

$$\frac{\partial m \bar{V}_{/\!/}^2}{2\partial s} + \frac{1}{B}\frac{\partial B}{\partial s}(T_\perp - T_{/\!/}) + \frac{1}{N}\frac{\partial N T_{/\!/}}{\partial s} = \frac{\partial \phi}{\partial s}$$

se puede verificar su identidad, con las relaciones de arriba. De las ecuaciones anteriores obtenemos la expresión funcional para K (11) escrita en función de A^h y de $\alpha_{/\!/}$, o de otros parámetros de la precipitación y verificamos que, en primera aproximación, la energía cinética es la extraída del campo eléctrico.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Los electrones energéticos que precipitan generan electrones secundarios de energía más chica que ϕ, o bien ser dispersados por interacción coulombiana. Ha sido mostrado, partiendo de consideraciones teóricas y experimentales (Evans, 1974, Banks y col., 1974) que una fracción tiene energía más grande que Φ y nosotros hemos mostrado que el flujo diferencial se aproxima por

$$j^{i \to m}(E) \cong \int_E^\infty \frac{E^a}{E'^{a+1}}\, j^{m \to i}(E')\, dE'$$

donde a ~ 1,2 y $j^{m \to i}$ es el flujo primario de precipitación. Los resultados anteriores obtenidos muestran que esta fracción es despreciable en premier orden y, en consecuencia,s se pueden hacer los cálculos de flujo con la población que precipita, puesto que las partículas reflejadas por la convergencia magnética o por el campo eléctrico, no intervienen en los cómputos.

El flujo en la base es aproximado por

$$j^h \sim \frac{2\pi A^h \phi}{m^2 \alpha_{/\!/}^2 \beta} \tag{49}$$

la energía cinética media por,

$$\epsilon_K^h \sim \left(\frac{2\pi}{m\,\alpha_{/\!/}}\right)^{3/2} \frac{A^h}{2\,\alpha_\perp^2} \tag{50}$$

y la densidad, siempre en la base, por

$$n^h \sim \left(\frac{2\pi}{m}\right)^{3/2} \frac{A^h}{\alpha_\perp^2\, \alpha_{/\!/}} \tag{51}$$

después de sumar las contribuciones de las partículas que se escaparán y el doble de las reflejadas. Entonces,

$$T_{/\!/}{}^{h} = m\left(\overline{v_{/\!/}{}^{2}} - \frac{j^2}{n^2}\right) \sim \left(\frac{2\pi}{m\,\alpha_{/\!/}}\right)^{3/2} \frac{A^h}{\alpha_\perp{}^2} \sim \frac{1}{\alpha_{/\!/}{}^2} \qquad (52)$$

Introduciendo estas expresiones en la constante K se obtiene

$$K = K\,(A^h, T_{/\!/}{}^h) = K\,(n^h, T_\perp{}^h, T_{/\!/}{}^h)$$

El conocimiento de K en el nivel ionoesférico y de los parámetros en la base, permite de estimar la coherencia de los cálculos del texto con las hipótesis avanzadas (Fridman y col. 1979).

Verificamos en el texto que las relaciones (1) son valables para los pares de coordenadas que satisfacen

$$x \ll 1, \qquad x \ll \phi\,\alpha_{/\!/}{}^2\, x \ll 1$$

Puesto que $10 < \phi\alpha_{/\!/}^2 < 100$, se sigue que $x \ll 10^{-2}$, por ejemplo $x < 10^{-3}$, y que para un dipole magnético

$$\frac{B^1}{B^h} = \frac{(1 + 3\sin^2 67^\circ)^{1/2}}{\cos^6 67^\circ} \quad \frac{\cos^6 \vartheta}{(1 + 3\sin^2 \vartheta)^{1/2}} \quad > 300$$

para las líneas de fuerza que salen del óvalo auroral. Entonces $\phi < 20^0$ y la base está colocada no lejos de la plasmasheet.

Hemos visto que si la precipitación es puramente no colisional, la razón $Q/\phi j$ es del orden de la unidad, cualquiera sea el valor de K. Las discrepancias medidas y los flujos espectrales netos para energías menores que la energía potencial de aceleración son extrañas a la precipitación no colisional. Es interesante computar experimentalmente las variaciones de K cuando $Q/\phi j \sim 1$, para predecir los cambios topológicos en la plasmasheet, proyectados en la ionoesfera, además de los valores que permitan diagnosticar los desvíos del régimen cinético.

Bien que la presencia de un pico permite asegurar las relaciones simples de flujo, la más grande generalidad de las ecuaciones de los momentos permite extender su aplicación, con el conocimiento más detallado de los fenómenos que integran la precipitación en el lugar donde se hacen las medidas.

CUADRO I

cohete	rango de energía del espectro	$K = Q/V^2$ $erg/cm^2\ s(kv)^2$ $x\ 0{,}09 = K(cgs)$	Q/eVj
Polar 3'	20 ev-16 kev	0,1 - 0,5	0,3
S10 - 12	200 ev-11 kev	0,96	0,75
F 23	2,5 kev-12 kev	0,18	1

REFERENCIAS

Banks P.M., Chappell C.R. and Nagy A.F. J.G.R. 79, 1459, (1974)
Chiu Y.T. and Schulz M. J.G.R. *83*, 629, (1978)
Evans D.S. J.G.R. *9*, 2853, (1974)
Fridman M. J. Plasma Phy. *13*, 481, (1975)
Fridman M. and Lemaire J. A publicarse (1979)
Lemaire J. and Scherer M. Plan Sp. Sc. *21*, 281, (1973)
Lyons L.R., Lundin R. and Evans D.S. En prensa J.G.R. (1979)

ISSN 0037-8437

BIBLIOGRAFIA

REVISTA DEL INSTITUTO DE CIBERNETICA DE LA SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

En 1960 la Sociedad Científica Argentina, a iniciativa del Dr. César de la Vega, realizó el **COLOQUIO DE CIBERNETICA Y BIOLOGIA**, cuyas comunicaciones fueron publicadas en un volumen. Visto el éxito de estas reuniones, el Dr. de la Vega propuso a la Junta Directiva de la Sociedad la creación del **SEMINARIO DE CIBERNETICA**, y ese mismo año éste inició sus actividades. En 1974 este seminario fue transformado en **INSTITUTO DE CIBERNETICA** a propuesta del entonces Presidente de la Sociedad, Capitán de Navío (RE) EMILIO L. DIAZ. En 1976, por iniciativa de su director, Dr. Máximo VALENTINUZZI, y su vicedirector, Lic. O. SKLIAR, el instituto inició la publicación semestral de la **REVISTA DEL INSTITUTO DE CIBERNETICA.**

Damos a continuación los índices de los números publicados de dicha **REVISTA**:

AÑO I N° 1 JUNIO de 1976

CONTENIDO **PAGINA**

AÑO I N° 2 DICIEMBRE de 1976

CONTENIDO

AÑO II – N° 1 JUNIO de 1977

CONTENIDO

AÑO II N° 2 DICIEMBRE de 1977

CONTENIDO

AÑO III N° 1 JUNIO de 1978

CONTENIDO

AÑO III N° 2 DICIEMBRE de 1978

CONTENIDO

AÑO IV N° 1 JUNIO de 1979

CONTENIDO

AÑO IV N° 2 DICIEMBRE de 1979

CONTENIDO



Avda. SANTA FE 1145
1059 BUENOS AIRES
ARGENTINA

NORMAS PARA LOS AUTORES

1. ANALES publica unicamente trabajos originales e inéditos ; solamente por excepción podrá incluir trabajos cuya noticia se haya dado por otra publicación.
2. La publicación en ANALES es gratuita. Las separatas que soliciten los autores (o las entidades a que estén vinculados) son con cargo a los mismos. El requerimiento deberá hacerse por escrito y antes de iniciar la impresión.
3. Los autores son personalmente responsables de la tesis y del contenido de sus trabajos y deberán realizar las correcciones de las pruebas de imprenta de dichos trabajos.
4. La Sociedad Científica Argentina se reserva el derecho de rechazar cualquier trabajo que sea sometido para publicación en ANALES, si así lo considerara conveniente.
5. Los trabajos deberán ser presentados escritos a máquina, a doble espacio, en papel tamaño oficio o carta, utilizando una sola de las caras del papel y redactados en castellano. Las fórmulas podrán ir manuscritas y deberán ser suficientemente claras para la labor de la imprenta. Los gráficos se dibujarán en tinta china, o por otro medio, de manera tal de permitir la fácil y buena preparación de los clisés ; esto último es aplicable a todo tipo de ilustración. La cantidad será la mínima compatible con las necesidades de la buena comprensión del trabajo. Se procurará que los trabajos no ocupen más de *seis páginas* de Anales en total, incluídas ilustra-ciones y tablas. La publicación de las primeras seis páginas es gratuita ; los clisés y las páginas que excedan de seis serán con cargo a los autores, de acuerdo a la disposición de fecha 4 de septiembre de 1975.
6. Los trabajos, luego de su título, llevarán un resumen en castellano y otro en idioma extranjero, éste último de no más de 150 palabras. Dichos resúmenes deberán señalar el problema planteado, la indicación de los procedimientos y procesos y las conclusiones a que se arribe, y hacer referencia sobre la precisión de los resultados, todo ello de manera sintética.
7. Los escritos originales, destinados a la Dirección de ANALES, serán remitidos a la Administración de la Sociedad, Avenida Santa Fe 1145 (1059), Capital Federal, a efectos de registrar fecha de entrega y posterior envío al Director.
8. La publicación de los trabajos, una vez aceptados, estará sujeta a las posibilidades de la Sociedad y a las exigencias de diagramación de ANALES. La Sociedad se reserva el derecho de determinar la entrega de ANALES en la cual aparecerán los trabajos.